

**Отзыв на автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Лунёва Алексея Михайловича на тему «Металл-органические каркасные полимеры на основе азолкарбоксилатов лантаноидов: синтез, структура, люминесцентные и сенсорные свойства»**

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) на основе лантаноидов, как правило, отличаются повышенной термической и гидролитической стабильностью, интенсивной люминесценцией, чувствительной к составу среды – наличие ионов металлов, pH, анионов. Карбоксильные производные азолов представляются перспективными лигандами для синтеза МОКП на основе ионов лантаноидов, поскольку содержат два типа донорных атомов – атомы азота азольных циклов и атомы кислорода карбоксильных/карбоксилатных групп. В связи с этим, работа Лунёва А.М., посвященная синтезу новых МОКП на основе лантаноидов и карбоксильных производных пиразола, несомненно, является актуальной с фундаментальной и практической точки зрения.

Лунёвым А.М. синтезированы и установлены кристаллические структуры ряда МОКП на основе ионов лантаноидов, прежде всего –  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , подробно исследованы их фотофизические свойства, включая перенос энергии с иона  $\text{Tb}^{3+}$  на  $\text{Eu}^{3+}$ , приводящий к росту интенсивности люминесценции. Интересным и достаточно редко встречающимся является наблюдение отклика люминесценции двух синтезированных МОКП на содержание  $\text{D}_2\text{O}$  в смеси с  $\text{H}_2\text{O}$  или органическим растворителем, а также сильное тушение люминесценции анионного МОКП в присутствии ионов цинка. Следует также отметить, что в последнем случае было подтверждено образование нового соединения в результате ионного обмена катионов диметиламмония на  $\text{Zn}^{2+}$ , что редко встречается в литературе.

Результаты исследований опубликованы в авторитетных российских и международных изданиях, представлялись на профильных конференциях

Автореферат читается с большим интересом и поэтому вызывает много вопросов:

1. В разделе 4.2. говорится о «воспроизведении литературных методик синтеза» для получения МОКП  $\{[\text{Ln}_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$ . Неясно, с какой целью синтезировали эти известные соединения и изучали их люминесцентные свойства. Изоструктурность смешаннометаллических МОКП можно было доказать, сопоставляя дифрактограммы порошков с расчетными дифрактограммами, полученным на основе опубликованных кристаллографических данных.

2. Относительно смешаннометаллических МОКП  $\{[(\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x})_2(\text{HPz})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\}_n$  в автореферате говорится, что они являются неоднородными. Данные по люминесценции фаз после механического разделения представляются малоинформативными, так как маловероятно воспроизведение состава фаз в смеси от синтеза к синтезу.

3. На С. 12 автореферата указывается, что соединение  $[\text{Ln}(\text{Pz})(\text{H}_2\text{O})] 1.5\text{H}_2\text{O}$  является большей частью аморфным, однако далее говорится о доказательстве

